聚乙二醇/聚丙烯腈共混物的增容机理和蓄热储能性*

齐善威 郭 静 于春芳 牟思阳 杨利军

(大连工业大学 纺织与材料工程学院 大连 116034)

摘 要 以丙烯腈(AN)和衣康酸(IA)共聚生成丙烯腈/衣康酸共聚物(P(AN-co-IA))为相容剂, 用溶液共混法制备聚丙烯腈/聚乙二醇高分子固-固相变材料, 用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、步冷曲线、差热分析(DSC)、X射线衍射(XRD)及偏光显微镜等手段对共混物进行表征, 分析讨论了P(AN-co-IA)的增容机理和蓄热储能性。结果表明, P(AN-co-IA)对聚乙二醇/聚丙烯腈(PAN/PEG)共混体系具有良好的增容效果, 共混材料的保温性能良好, 具有较大的焓值, 其相变温度和相变焓随着PEG含量的增加而提高, 共混物呈现出"固-固"相变特性。在有限次的循环加热中相变温度及相变焓无明显变化, 表明材料的蓄热耐久性良好。

关键词 有机高分子材料, 聚乙二醇, 聚丙烯腈, 增容机理, 相变材料

分类号 TB324 文章编号 1005-3093(2016)01-0068-07

Compatibilizing Mechanism and Thermal Energy Storage of Polyacrylonitrile/Polyethylene Glycol Blends

QI Shanwei GUO Jing** YU Chunfang MU Siyang YANG Lijun

(Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51373027.

Manuscript received January 6, 2015; in revised form March 2, 2015.

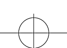
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13704091879, E-mail: guojing8161@163.com

ABSTRACT Polyethylene glycol (PEG)/ polyacrylonitrile (PAN) shape-stabilized phase-change materials were prepared by blending acrylonitrile (AN) with copolymer P (AN-co-IA) as compatibilizer, which was copolymerized with itaconic acid (IA) and acrylonitrile/itaconic acid. First the compatibilizing mechanism of P (AN-co-IA) was analyzed and discussed, then the chemical composition, thermal insulation properties, thermal properties and crystallinity of the blend materials were investigated by FT-IR, cooling curve, differential scanning calorimetry (DSC), XRD and polarizing microscope (POM). The results show that the blends exhibit excellent insulation properties and have a large enthalpy; the solid- solid phase transition temperature and enthalpy increased with the increasing content of PEG; after cyclic heating for a limited cycles, the phase transition temperature and enthalpy had no significant changes which implies a good durability of heat storage of the blends.

KEY WORDS organic polymer materials, polyethylene glycol, polyacrylonitrile, compatibilizing mechanism, phase transition material

相变材料(PCM)通过潜热吸收或释放能量, 提高了能源的利用率[1]。传统的PCM主要通过固-液相变进行储能和蓄热, 在相变过程中液态渗漏问题不可避免[2-3]。而在固-固相变材料相变过程中没有气体或液体产生, 避免了固-液相变的缺点[4]。其中高分子改性类固-固相变材料是较晚开发出来的材料[5-6], 既有固-固相变的特征, 又有高分子类材料的机械性能好、加工容易等特征[7], 是一种最有应用开发前途的新型功能材料, 也是目前研究的热点[8]。聚乙二醇(PEG)具有链结构较规整, 易结晶, 相变潜热高, 化学稳定性好等特性[9-11], 是一种典型固-液相变物质, 但在其相变过程中因发生泄漏而污染环境[12-13]。为了避免相变材料的泄漏, 本文用物理吸附法将PEG与刚性聚丙烯腈结合起来, 使相变物质在发生相变时相变材料整体上保持形态稳定; 为防止聚丙烯腈与PEG因热力学相容性差而导致分散相畴过大而产生

* 国家自然科学基金51373027资助项目。
2015年1月6日收到初稿; 2015年3月2日收到修改稿。
本文联系人: 郭 静
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.010



相变物质泄漏, 保证制备的相变材料具有形态稳定相变特征。本文从分子设计出发研制丙烯腈与衣康酸的无规共聚物P(AN-co-IA), 并以其为相容剂用溶液共混法将PEG与PAN和P(AN-co-IA)进行共混, 制备形态稳定的"固-固"相变材料, 表征P(AN-co-IA)的结构、分析P(AN-co-IA)的增容机理, 考察相变材料热性能、结晶性、蓄热储能性及形态结构, 以促进相变材料的研究[14]。

1 实验方法

1.1 实验用原料

聚丙烯腈(PAN): Mn为120000; 聚乙二醇(PEG), 分子量为4000, 分析纯; 丙烯腈(AN), 分析纯; 衣康酸(IA), 分析纯; 过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$), 分析纯; N, N-二甲基甲酰胺, 分析纯。

1.2 丙烯腈与衣康酸的无规共聚物P(AN-co-IA)的合成

在装有冷凝管、搅拌器的250 ml三口烧瓶中依次加入计量好的丙烯腈、衣康酸、过硫酸铵、蒸馏水, 在一定温度下进行水相沉淀聚合反应。反应一定的时间后, 将反应获得的聚合物浆液用大量去离子水洗去残余单体, 经抽滤、干燥、研磨后, 得到白色粉末聚合物样品。

1.3 PAN/P(AN-co-IA)/PEG共混物的制备

先将PEG4000放置于真空干燥箱中在40℃下真空干燥24 h备用。然后按一定比例将PAN、P(AN-co-IA)及PEG加入DMF溶剂中混合, 在60℃搅拌4 h, 取混合溶液涂覆于玻璃板上室温风干, 制得共混物。共混物的质量构成列于表1。

1.4 测试和表征

取少量样品粉末进行溴化钾压片, 用Specteum One-B型傅里叶变换红外光谱仪记录红外吸收光谱图, 波数测试范围为: 4000−500 cm^{-1}。以步冷曲线表征样品的保温性能, 步冷曲线用WS-TIIMPRO型数字温度记录仪进行测试。测试过程为: 将样品粉末加入小试管中, 高度大约为小试管的五分之四, 插入探头后, 将试管进行水浴加热到80℃, 恒温一定时间后, 取出试管立即放入冰水浴中, 用温度记录仪进行测试, 每5s采点一次, 直至样品温度降为5℃。用DSC200F3型差示扫描量热仪对样品进行差示扫描量热分析(DSC)测试, 升温速率为10℃/min, 温度范围为−20℃到100℃到−20℃, 氮气氛。热循环测试6次。用D/max-3B型X射线衍射仪测定试样粉末的X射线衍射图谱, Ni滤波, Cu靶, 管电压为40 kV, 管电流为30 mA, 扫描速度为1°/min, 衍射角2θ为5～40°。用DM2500型偏光显微镜对样品薄膜的结晶性能进行观察, 温度范围为0℃−100℃。

2 结果和讨论

2.1 P(AN-co-IA)的结构及增容机理

2.1.1 共聚物的结构　图1给出了所制备的共聚物的红外光谱图。从图1可以看出, 共聚物在2243 cm^{-1}处有一个明显的吸收峰, 为C≡N基团的特征吸收峰, 表明共聚物中有PAN链段; 而在1723 cm^{-1}附近有C=O的吸收峰, 对应P(AN-co-IA)分子链上的羧基基团, 即为IA中C=O的特征吸收峰, 同时说明共聚物P(AN-co-IA)已成功合成[15]。

2.1.2 增容机理　图2给出了P(AN-co-IA)增容PAN/PEG的机理示意图。图中P(AN-co-IA)是带有极性的高分子材料, 其极性基团中-COOH基团有一部分与PEG中的-O-可以生成分子间氢键, 产生较强的相互作用, 另一部分或与PEG的端羟基-OH发生酯化反应, 从而结合在一起; 而P(AN-co-IA)又可以与基体PAN通过发生链缠结相互混容, 改善了两相之间的表面性质, 提高了相界面之间的粘合力, 使PEG均匀分散在PAN基体中, 进一步改善了PAN与PEG之间的相容性。因此可以说, P(AN-co-IA)是PAN/PEG体系中有效的增容剂, 能有效控制共混物的相分离程度, 从而得到性能优异的PAN/PEG共混物材料。

2.2 共混物的FTIR分析

图3给出了PEG、PAN和共混物的红外光谱图。从图3可以看出, PAN的红外光谱在2938 cm^{-1}−2940 cm^{-1}和1455 cm^{-1}为烷烃基(-CH_2, -CH_3)吸收峰, 在2243 cm^{-1}处有一个明显的吸收峰, 此为C≡N基团的特征吸收峰; 在PEG的红外光谱中, 1105 cm^{-1}为

表1 共混物的质量构成
Table 1 PAN/P(AN-co-IA)/PEG blends

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Mass ratio of PEG/PAN	2.5:7.5	3:7	3.5:6.5	4:6	4.5:5.5	5:5
P(AN-co-IA)	3%	3%	3%	3%	3%	3%

PEG中最强的谱带, 是C-O的伸缩振动峰, 2889 cm^{-1}为PEG中-CH_2-基团的伸缩振动峰, 962 cm^{-1}为PEG

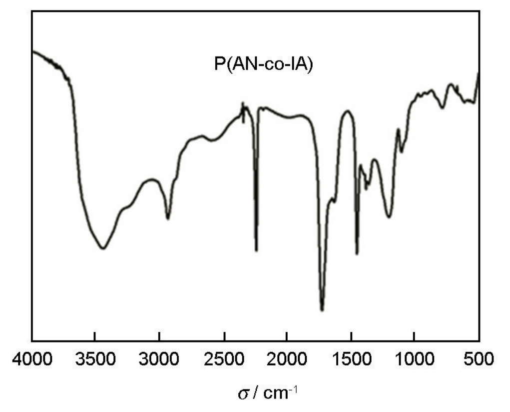
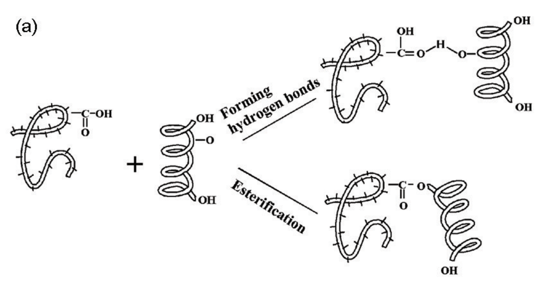


图1 共聚物P(AN-co-IA)的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of P(AN-co-IA)



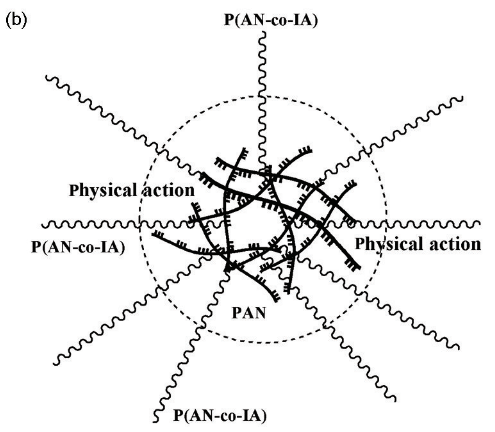


图2 P(AN-co-IA)增容PAN/PEG的机理示意图

Fig.2 Compatibilizing Mechanism of P(AN- co- IA) on PAN/PEG blends

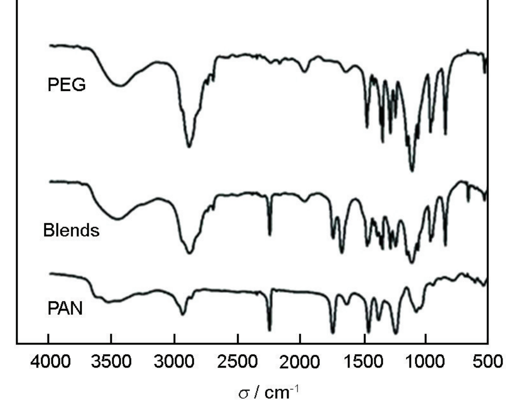


图3 PEG、PAN和共混物的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of PEG、PAN and blends

的振动峰, 842 cm^{-1}为PEG中间位置-CH_2-基团振动造成[16]; 比较三条曲线可见, 共混物的FTIR谱图在1665\657cm^{-1}出现新的吸收峰。产生这种现象的原因, 可能是PEG中的-OH与P(AN-co-IA)中的-COOH发生酯交换反应产生酯基或形成氢键, 导致共混物的化学结构产生变化。这进一步验证了上述的增容机理。

2.3 共混物的保温性能

由图4可见, 共混材料的保温性能相比纯PEG有较大的下降, 保温平台变窄。这表明, PAN的引入对PEG的结晶产生了影响, 不同程度地破坏了PEG结晶的完整性, 导致材料的保温性能下降; 5#样品的保温平台出现在40℃左右, 4#样品的保温平台出现在35℃左右, 3#样品的保温平台出现在30℃左右, PAN含量越多, 出现保温平台的温度也就越低。其原因是, 随着PAN含量的增加对PEG结晶度影响越来越大, 导致其相变温度和相变焓不断降低。

而且对比图5a、b可以发现, 相比于PEG的固液相变, 共混物在升温和降温过程中其宏观物理形态并没有发生变化。这是因为, PEG分子两端被氢键或分子间作用力束缚于刚性的P(AN-co-IA)及PAN的分子链上, PEG熔融时PAN及共聚物能起到封装和支撑作用, 并且防止PEG溢出, 使整个共混物在相变过程中宏观形态保持固态。由此可以说明, 本文成功制得了形态稳定的“固-固”相变材料[17]。

2.4 共混物的DSC分析

2.4.1 共混物的热物性 图6给出了共混物1#、4#、6#样品的DSC谱图, 各样品的热力学参数列于表2。由图6和表2可以看出, 结晶温度 T_c和结晶焓 $\triangle H_m$随着共混物中PEG含量的增加而增加, 随着PAN含量的增加而降低; 而熔融温度 T_m和熔融焓 $\triangle H_c$也随着共混物中PEG含量的增加而增加, 随PAN含量的增加而降低。引起这种现象的原因是多方面的: 首先, PAN的分解温度很高, 在PEG结晶过

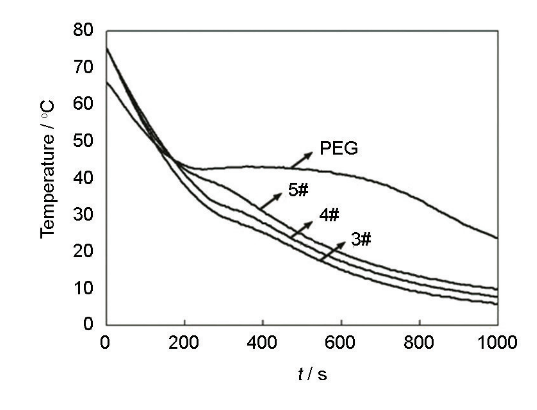


图4 PEG和不同共混材料的冷却曲线

Fig.4 Cooling curve of the PEG and different blends

程中很稳定, 对材料的相变并没有作用。在PEG的结晶过程中, PAN作为一种杂质存在使得结晶区内缺陷增加, 从而降低结晶度, 导致相变温度和相变焓的下降; 其次, PEG与增容剂P(AN-co-IA)形成氢键或发生酯化反应相互作用, 导致PEG链端附近链节的位置被限定下来, 使PEG长链的自由运动受到了限制, 使其无法自由排列进入晶区, 也导致相变温度和相变焓的降低; 此外, 几种样品的相变行为都是固-固相变, 改变了PEG固-液相变的性质; DSC测试结果验证了此前步冷实验所得出的结论。从表2还可以发现, 4#、6#的相变温度分别达到了33.23℃、35.74℃, 已经很接近人体的温度, 具有较高的使用价值[18]。其中 T_c为结晶温度; △H_m为结晶焓; T_m为熔融温度; △H_c为熔融焓

2.3.2 共混物的蓄热耐久性　选取6#样品做DSC热循环测试, 结果如图7所示, 表3给出了其循环过程中的DSC各参数。从图7和表3可以看出, 经过第一次热循环中熔融峰的大小、面积存在较大变化。其原因是, 在第一次热循环过程中样品在玻璃化转变区域伴随有应力松弛, 在第一次升温循环后就可以消除热历史的影响。因此, 第一次热循环并不是共混物热性能的真实体现。在2、3、4的循环过程中可以发现, 不管是吸热还是放热过程, 结晶峰和熔融峰的位置、面积及相变焓值仅存在很小的变化, 基本上趋于稳定, 样品曲线没有产生分峰。这说明, 共混物在热循环过程中仍能保持稳定的形态, 无

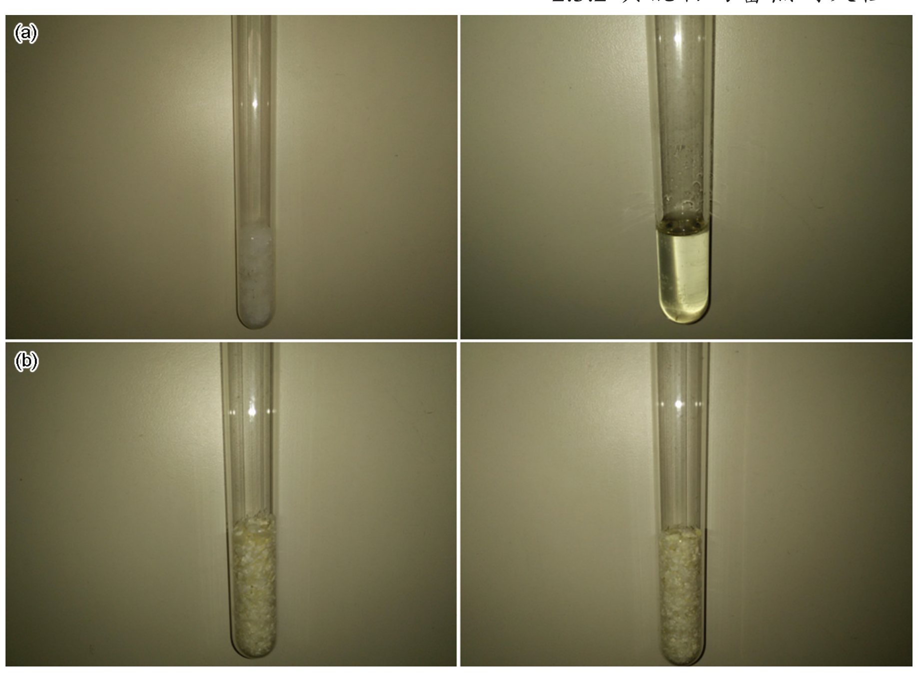


图5 加热前和加热后PEG 和 blends的形貌比较

Fig.5 Morphological comparison chart of PEG and blends before heating and after heating (a) PEG, (b) blends

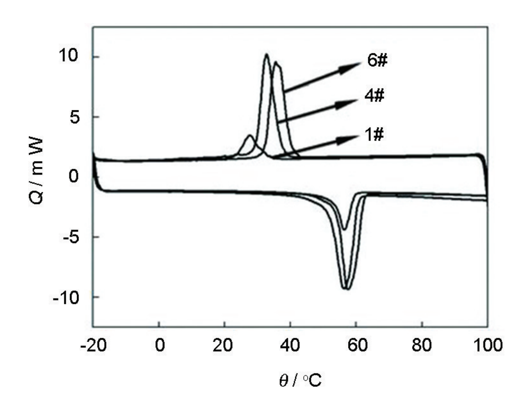


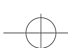
图6 共混物1#、4#、6#样品的DSC谱图

Fig.6 DSC curves of 1#、4#、6 #blends

表2 各样品的热力学参数

Table 2 DSC parameters of 1#、4#、6# blends

Sample	T_c (℃)	△H_m(J/g)	T_m(□)	△H_c(J/g)	Phase behavior
1#	27.58	19.51	56.21	14.33	solid-solid
4#	33.09	44.31	56.07	37.44	solid-solid
6#	35.74	64.23	57.24	57.87	solid-solid



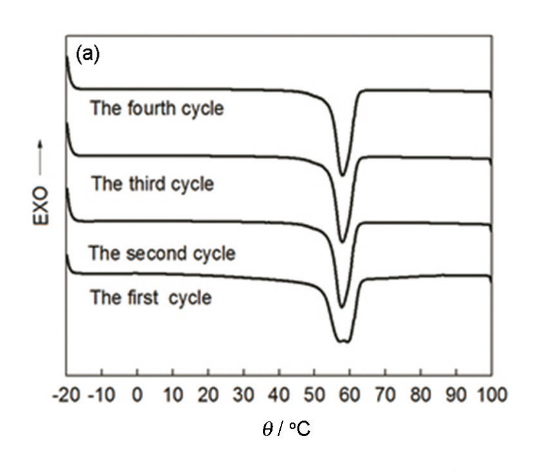
泄露, 没有发生相分离, 热焓值、相变温度稳定, 表明蓄热耐久性优良。

2.5 共混物的XRD分析

图8给出了PEG、PAN及不同质量配比共混物的XRD曲线。使用分峰软件对其分析的结果表明, PEG4000在2θ为19.22°、23.38°处出现了很强的衍射峰, 分别对应120和032晶面; PAN在2θ为16.7°和29°处出现了很强的衍射峰, 分别对应010和300晶面; 各共混物在同样位置出现了衍射峰, 说明共混过程对PEG的晶体结构没有明显的影响, 但是共混物中衍射峰的强度逐渐降低, 在不同质量配比的共混物中, 随着PAN含量的增加120和032处的衍射强度有逐渐减弱的趋势, 结晶能力逐渐降低, 尤其PEG的120晶面和PAN的010晶面变化更大, 说明这两个晶面受的影响更大。这是因为, 共混以后不论PAN还是PEG结晶能力都受到了一定的限制, 可能是PAN的加入在限制PEG分子链运动的同时自身分子链的运动也受到一定影响, 使PEG的结晶度遭到不同程度地破坏, 从而降低了结晶能力。因此, 在实际应用中要进行权衡配比。

2.6 共混物偏光显微镜分析

从图9可以看出, 各共混材料在降温的过程中均发生了明显的结晶, 当达到结晶温度时迅速结晶, 形成晶粒, 结晶温度在35℃-40℃。对比1#、2#、4#、6#样品结晶形态大小可以发现, 随着PAN含量的增加结晶随之变小; 在实验过程中还发现, 随着PAN



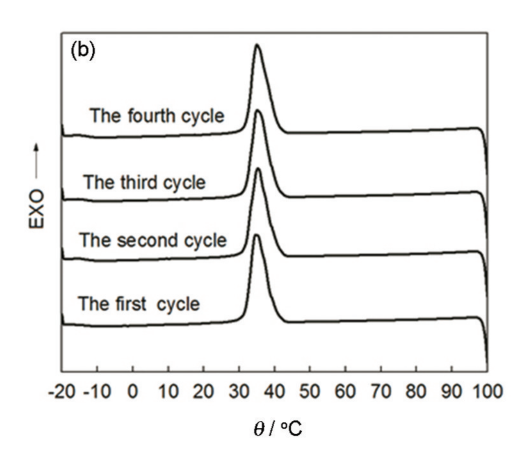


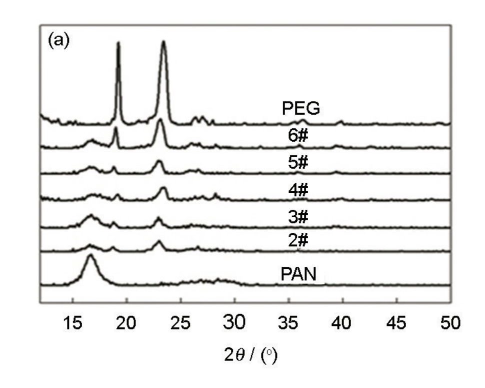
图7 6#样品的DSC热循环曲线

Fig.7 DSC cycle curves of 6# blends

表3 6#样品在循环过程中的DSC各参数

Table 3 DSC parameters of blend 6# in the process of circulation

Cycle index	T_c (℃)	△H_c(J/g)	T_m(℃)	△H_m(J/g)
1	34.56	46.84	57.03	57.85
2	35.53	45.58	57.59	52.63
3	35.36	46.55	57.76	52.63
4	35.20	46.26	57.59	52.90



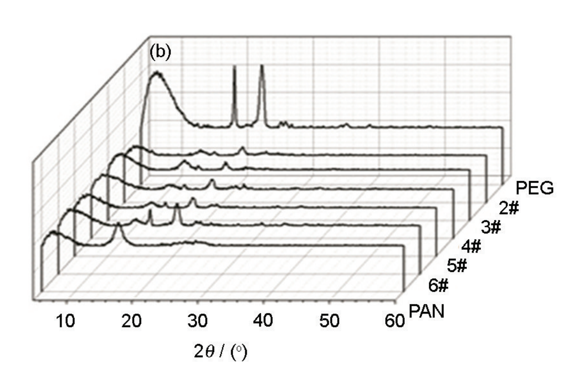


图8 PEG、PAN及不同质量配比共混物的XRD曲线

Fig.8 XRD of PEG、PAN and the different blends

含量的增加结晶温度降低, 且结晶能力降低; 另外, 在整个升降温过程中没有发现PEG溢出, 说明共混物在变温过程中形态一直保持稳定。这与前面步冷曲线, DSC分析结果相吻合。

3 结　论

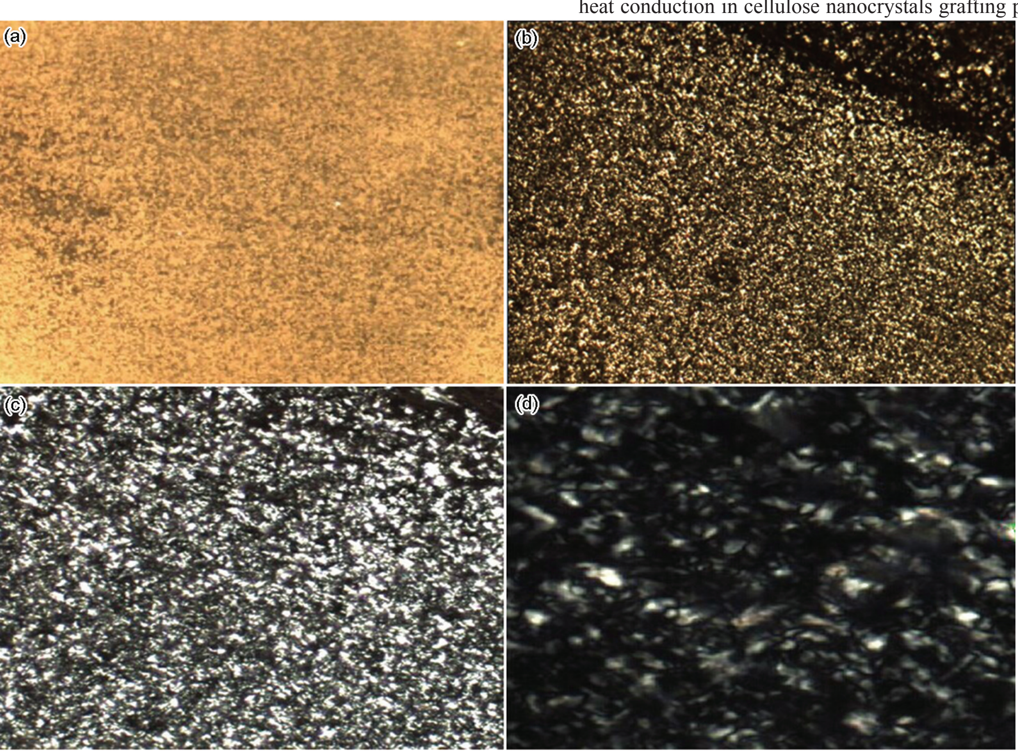


图9 1#、2#、4#、6#共混材料的Cool晶形态

Fig.9 Cool crystal morphology of 1#、2#、4#、6# blends

1. 用水相沉淀法可制备的P(AN-co-IA)共聚物, 用FTIR测定出其化学结构。

2. P(AN-co-IA)对PEG与PAN有增容作用, 其增容机理是P(AN-co-IA)中的PAN与PAN为物理结合, P(AN-co-IA)中的IA与PEG之间既有氢键作用, 也有酯化产生的化学作用。

3. 用溶液共混法制备的PEG/PAN高分子"固-固"相变材料形态稳定, 制得的共混材料具有良好的保温性能和热性能, 且可以循环使用, 无泄漏。

4. PEG/PAN共混物的相变温度和相变焓随着PEG含量的增加而逐渐增大, 结晶度随着PAN含量的增加而有不同程度的降低。

参 考 文 献

1 HE Lihong, LI Wenhu, LI Jingruo, TONG Yu, ZHU Hongzhou, Research progress of polythylene glycol composite phase change materials, Materials Rewiew, **28**(1), 71(2014)
(何丽红, 李文虎, 李菁若, 佟　禹, 朱洪洲, 聚乙二醇复合相变材料的研究进展, 材料导报, **28**(1), 71(2014))

2 Guo Jing, Li Nan, Xu Dezeng, Wang Liyan. Preparation and properties of forn-stable phase change materials polyethylene glycol/polyamide 6 blends, Polymer Materials Science and Engineering, **25**(5), 161(2009)
(郭　静, 李　楠, 徐德增, 王立岩, 形态稳定相变材料聚乙二醇/聚酰胺6共混物的制备及性能, 高分子材料科学与工程, **25**(5), 161(2009)

3 LIU Yanyan, YU Houyong, QIN Zongyi, CHEN Long, Enhanced heat conduction in cellulose nanocrystals grafting polyethylene glycol as solid-solid phase change materials, Advanced Materials Research, **557**, 563(2012)

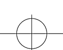
4 ZHANG Lei, ZHU Jiaoqun, ZHOU Weibing, WANG Jun, WANG Yan, Thermal and electrical conductivity enhancement of graphite nanoplatelets on form-stable polyetthylene glycol/polymethy methacrylate composite phase change materials, Energy, **39**(1), 294 (2012)

5 MENG Duo, WANG Lijiu, Preparation, Characterization and performance of fatty acid/PMMA shape-stabilized phase change materia, Journal of Donghua University, **28**(1), 10(2011)

6 XIANG Hnegxue, WANG Shichao, ZHOU Renlin, PENG Cheng, ZHU Meifang, Synthesis and characterization of an environmentally friendly PHBV/PEG copolymer network as a phase change material, Science China Chemistry, **56**(6), 716(2013)

7 MENG Duo, WANG Lijiu, Characterization and thermal conductivity of modified graphite/fatty acid eutectic/PMMA form- stable phase change material, Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Ed, **28**(3), 586(2013)

8 ZHANG Qianqian, SUN Weiguo, ZHANG Yingchen, Preparation and properties of composite polythylene glycol/expanded graphite/polypropylene phase-change material, Journal of Textile Research, **35**(3), 13(2014)



(张倩倩, 孙卫国, 张迎晨, 聚乙二醇/石墨/聚丙烯复合相变材料的制备及表征, 纺织学报, **35**(3), 13(2014))
9 LI Yanshan, WANG Shujun, LIU Hongyan, ZHU Sijia, ZHENG Wangang, LIANG Wenzhang, Prepartation and charcterization of polyethylene glycol/methyl cellulose form-stable phase change materials, Petrochemical Technology, **42**(9), 1023(2013)
(李彦山, 汪树军, 刘红研, 朱思佳, 郑万钢, 梁文章, 聚乙二醇/甲基纤维素定形相变材料的制备及其性能研究, 石油化工, **42**(9), 1023(2013))
10 ZHOU Xiaoming, Preparation and characterization of PEG/MDI/PVA copolymer as solid-solid phase change heat storage materials, Journal of Applied Polymer Science, **113**(3), 2041(2009)
11 Ahmet San, Alkan Cemil, Alper Bicer, Synthesis and thermal properties of polystyrene-graft-PEG copolymers as new kinds of solid-solid phase change materials for thermal energy storage, Materials Chemistry and Physics, **133**(1), 87(2012)
12 ZHANG Yinping, YANG Rui, JIANG Y, Preparation, thermal properties and applications of shape-stabilized thermal energy storage materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **40**, 237 (2014)
13 Cai YB, Zong X, Zhang JJ, Du JM, The improvement of thermal stability and conductivity via incorporation of carbon nanofibers into electrospun ultrafine composite fibers of lauric acid/polyamide 6 phase change materials for thermal energy storage, International Journal of Green Energy, **11**(8), 861(2014)
14 LI Yanshan, WANG Shujun, LIANG Wenzhang, LIU Hongyan, MA Huanqing, MENG Fanbin, Preparation and characterization of polyethylene glycol/ethylcellulose composite phase change thermal energy storage material, Journal of Functional Materials, **1**(45), 32 (2014)
(李彦山, 汪树军, 梁文章, 刘红研, 马焕庆, 孟凡宾, 聚乙二醇/乙基纤维素复合相变蓄热材料的制备及性能, 功能材料, **1**(45), 32 (2014))
15 OU Yangqin, CHENG Lu, WANG Haojing, LI Kaixi, Determination of composition of poly (acrylonitrile-co-itaconic acid) by infrared spectroscopy, Polymer Materials Science & Engineering, **4**(25), 127(2009)
(欧阳琴, 程 璐, 王浩静, 李开喜, 红外光谱法测定丙烯腈-衣康酸共聚物的组成, 高分子材料科学与工程, **4**(25), 127(2009))
16 WANG Jun, ZHANG Baolin, ZHAO Fangyuan, TU Zhijiang, WANG Ming, Properties of SPIO magnetic resonance imaging contrast agents modified with poly (ethylene glycol) and poly (ethylene imine), Chinese Journal of Materials Research, **5**(27), 508(2013)
(王 军, 张宝林, 赵方圆, 涂志江, 王 茗, 聚乙二醇/聚乙烯亚胺修饰的超顺磁性氧化铁磁共振造影剂的性能, 材料研究学报, **5** (27), 508(2013))
17 ZHANG Xiurong, ZHU Dongsheng, GAO Jinwei, WU Shuying, Study on thermal properties of graphtie/paraffin composites as phase change heat storage material, Chinese Journal of Materials Research, **3**(24), 332(2010)
(张秀荣, 朱冬生, 高进伟, 吴淑英, 石墨/石蜡复合相变储热材料的热性能研究, 材料研究学报, **3**(24), 332(2010))
18 ZHANG Xiurong, ZHU Dongsheng, GAO Jinwei, WU Shuying, Study on thermal properties of graphtie/paraffin composites as phase change heat storage material, Chinese Journal of Materials Research, 3(24), 332(2010)
(徐 斌, 楼白杨, 刘春雷, 董方亮, 新型纳米铜/石蜡/膨胀石墨温敏复合材料的制备及性能, 材料研究学报, **1**(26), 101(2012))

